

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
25. APRIL 1955

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 926 785

KLASSE 12 0 GRUPPE 11

K 15357 IVd/12 0

Dr. Kurt Sennewald, Knapsack bei Köln und  
Dr. Klaus A. Feldmann, Knapsack bei Köln  
sind als Erfinder genannt worden

Knapsack-Griesheim Aktiengesellschaft, Knapsack bei Köln

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Estern der Ameisen-  
säure durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit aliphatischen Alkoholen,  
insbesondere Methyllalkohol

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. September 1952 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 30. September 1954

Patenterteilung bekanntgemacht am 24. März 1955

Es ist bekannt, Ameisensäureester der niedrig-  
molekularen Alkohole herzustellen, indem man auf  
diese in Anwesenheit von 1 bis 2% Natrium oder  
anderen Alkali- oder Erdalkalimetallen Kohlen-  
oxyd einwirken läßt. Die kontinuierliche Führung  
dieses Prozesses scheiterte jedoch bisher daran,  
daß mit zunehmender Konzentration an Ameisen-  
säureester das als Alkoholat vorliegende Alkali  
(bzw. Erdalkali) und das sich durch Anwesenheit  
von Wasser bildende Alkaliformiat auskristalli-  
sierte, in kurzer Zeit die Kühloberflächen versetzte  
und Ventile und Abflußleitungen verstopfte.

Um diesem Uebelstand vorzubeugen, hat man  
vorgeschlagen, mit einer so geringen Esterkonzen-  
tration von etwa 10% zu arbeiten, daß das Alko-  
holat bzw. Formiat im Alkohol, in dem es viel  
löslicher ist, in Lösung bleibt und auf diese Weise

aus dem Reaktionsraum entfernt und bei der nach-  
folgenden Destillation abgeschieden wird.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, 20  
daß die Reaktion auch mit einem wesentlich ge-  
ringeren Anteil an Katalysatormetall, und zwar  
mit 0,25% und weniger, je nach Wassergehalt des  
Kohlenoxyds und des Alkohols, in gleicher Weise  
vor sich geht. 25

Es wurde außerdem damit erreicht, daß die salz-  
bildende Substanz auf mindestens ein Viertel der  
bisher verwendeten gesenkt werden kann, was neben  
der Ersparnis an Metall aus den oben schon erwähn-  
ten Gründen für eine kontinuierliche Herstellung 30  
der Ester äußerst wichtig ist.

Weiter wurde gefunden, daß sich das bei dem  
erfindungsgemäßen Verfahren noch in geringer  
Menge bildende Salz, bestehend aus Alkali- bzw.

BEST AVAILABLE COPY

Erdalkalialkoholat bzw. -formiat, durch einen mit etwa 30 Umdrehungen je Minute laufenden Rührer praktisch vollständig in der Reaktionsflüssigkeit dispergieren und dadurch kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß ausbringen läßt. Der Ester kann dann in einer für die weitere Umsetzung, z. B. zum entsprechenden Carbonsäureamid, geeigneten Konzentration von etwa 90% in einfacher Weise vom Salz durch Destillation getrennt werden.

Wie weiter gefunden wurde, ist es möglich, die aus dem Reaktionsraum ausgebrachte Flüssigkeit ohne weiteres zur Abführung der Reaktionswärme außerhalb des Reaktionsraumes zu kühlen und dann wieder in diesen zurückzupumpen. Dies ist für die Errichtung größerer Reaktionseinheiten unerlässlich, da eine Mantelkühlung hierfür nicht ausreichen würde und eine innerhalb des Reaktionsraumes angebrachte Schlangenkühlung entweder wegen der Salzbildung oder wegen des obenerwähnten Rührers nicht möglich ist.

Der Vorteil der vorliegenden Erfindung beruht darin, ein Verfahren zur Verfügung zu haben, mit dem man in wirtschaftlicher Weise Ester der Ameisensäure, insbesondere Methylformiat, kontinuierlich herstellen kann, wodurch gleichzeitig ein Weg zur Ausnutzung auch kohlenoxydärmerer Gase, z. B. Abgase von Karbidöfen, für diesen Prozeß erschlossen ist.

#### Beispiel

30 kg Methanol mit einem Natriumgehalt von 0,25% werden stündlich dem Kopf eines 25 l fassenden, röhrenförmigen, stehenden Reaktionsdruckgefäßes zugepumpt, in das von unten laufend eine entsprechende Menge Karbidofenabgas mit 75 bis 80% CO-Gehalt unter einem Druck von 300 at bei 80 bis 130° eingepreßt wird. Die im dem Reaktionsrohr befindliche Flüssigkeit wird durch einen Rührer mit 30 Umdrehungen je Minute in Bewegung gehalten. Die Entnahme des etwa 90%igen Ameisensäuremethylesters erfolgt über ein auf gleichem Druck gehaltenes Zwischengefäß, aus dem durch

eine Umlaufpumpe eine etwa dem fünffachen Flüssigkeitsgehalt des Reaktionsgefäßes entsprechende Menge durch einen Kühler wieder von oben auf das Reaktionsrohr gepumpt wird. Der Kühler dient beim Anfahren als Vorerhitzer. Aus dem Zwischengefäß wird über eine nachgeschaltete Entspannungsvorrichtung kontinuierlich das Reaktionsgemisch entnommen und der Ester in einer einfachen Abtreibekolonnie vom praktisch quantitativ bis an diese Stelle gelangten Salzgemisch abdestilliert. Die Esterausbeute beträgt 95%. Die Abgase verlassen am Kopf des Druckrohres den Reaktionsraum, werden zwecks Abscheidung des mitgeführten Methanols bzw. Ameisensäuremethylesters auf Zimmertemperatur abgekühlt und wegen ihres hohen Inertgasgehaltes entspannt. Der Gesamtumsatz beträgt bis zu 80% des eingesetzten Kohlenoxyds.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Estern der Ameisensäure durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit aliphatischen Alkoholen, insbesondere Methylalkohol, in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallen unter Druck und bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man kohlenoxydhaltige Gase, vorzugsweise Karbidofenabgas, kontinuierlich und im Gegenstrom mit einem Alkohol mit einem Natriumgehalt von maximal 0,25% umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Umsetzung gebildete Salzgemisch, bestehend aus Alkali- und Erdalkalialkoholat sowie -formiat, durch einen geeigneten Rührer verteilt und mit der Reaktionsflüssigkeit kontinuierlich aus dem Umsetzungsraum entfernt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die notwendige Kühlung der umgepumpten Reaktionsflüssigkeit außerhalb des Reaktionsgefäßes erfolgt.

BEST AVAILABLE COPY